

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**(54) BLOW MOLDING**

- (11) 5-124090 (A) (43) 21.5.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-291567 (22) 7.11.1991  
 (71) TORAY IND INC (72) KAZUHIKO KOBAYASHI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B29C49/00, C08K7/00, C08L81/02//((C08L81/02, C08L77/00, C08L23/26), B29K81/00, B29L22/00

**PURPOSE:** To obtain a blow molding having excellent moldability, heat resistance, chemical resistance, shock resistance and appearance by blow molding a composition, in which fixed quantities of a polyamide resin and specified modified polyolefin are blended with a polyphenylene sulfide resin.

**CONSTITUTION:** A composition used is composed of a 5-80 pts.wt. polyamide resin and 5-80 pts.wt. modified polyolefin consisting of  $\alpha$ -olefin and the glycidyl ester of  $\alpha$ ,  $\beta$  unsaturated carboxylic acid to a 100 pts.wt. PPS resin, and a not more than 200 pts.wt. fibrous and/or granular reinforcing material can be blended as required. The PPS resin, which is deionized and treated by at least one kind of acidic aqueous solution washing, hot water washing and organic solvent washing, is preferable. When blow molding is conducted by using the composition, a blow molding, in which no drawdown of a parison is generated, which has excellent heat resistance and shock resistance and in which no glass fiber floats, can be acquired.

**(54) COMPOUND FOR EXTRUSION BLOW MOLDING AND CONTAINER FORMED BY EXTRUSION BLOW MOLDING**

- (11) 5-124091 (A) (43) 21.5.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-291408 (22) 7.11.1991  
 (71) KAO CORP (72) TETSUHIRO OSAWA(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B29C49/04, B65D1/09//B29K67/00, B29L22/00, C08L67/02

**PURPOSE:** To provide a molded product which is prevented from surface delamination and has a pearly luster by incorporating a specified percentage of a methacrylic resin into a thermoplastic polyester resin having a given intrinsic viscosity which is prepared from terephthalic acid, ethylene glycol, and cyclohexane dimethanol.

**CONSTITUTION:** A mixture of 60-95 pts.wt. of a thermoplastic polyester resin having a specific viscosity of 0.65-1.40, which is prepared from terephthalic acid, ethylene glycol, and cyclohexane dimethanol, and 5-40 pts.wt. of a methacrylic resin is blended as the main components of a compound for extrusion blow molding. The mixture is further added with 0.05-1.7 pts.wt. of an antistatic agent. The thermoplastic polyester resin is prepared from 100mol of terephthalic acid, 50-98mol of ethylene glycol, and 2-50mol of cyclohexane dimethanol. The molded product has a good appearance with a pearly luster and an antistatic property to prevent dust sticking.

**(54) HOLLOW CONTAINER MADE OF POLYOLEFINE**

- (11) 5-124092 (A) (43) 21.5.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-318332 (22) 6.11.1991  
 (71) CHISSO CORP (72) MICHITAKA SASAKI(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. B29C49/08//C08L23/16, B29K23/00, B29K105/32, B29L22/00

**PURPOSE:** To provide an odorless hollow container of polyolefine having a clean appearance, good transparency and impact resistance in order to improve polyolefine containers using nucleating agents which are transparent but have an offensive odor, a serious defect for the applications to drugs and food.

**CONSTITUTION:** A resin comprises A) a random copolymer of propylene having crystalline melting point of 110-115°C containing 2-10wt.% of ethylene, as a main component, B) 15-0.01wt.% of linear low density polyethylene, 5-0.01wt.% of low density polyethylene, or 5-0.01wt.% of high density polyethylene. The resin having a melt flow rate of 0.5-50g/min. at 230°C is stretch-blow molded to produce a hollow container.

1/5/3  
DIALOG (R) File 352:Derwent WPI  
(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009506605

WPI Acc No: 1993-200141/199325

XRAM Acc No: C93-088765

Polyphenylene sulphide resin blow moulding prod. - is prepd. from compsn.  
contg. polyamide resin, modified polyolefin and reinforcing material, for  
improved heat resistance

Patent Assignee: TORAY IND INC (TORA )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 5124090	A	19930521	JP 91291567	A	19911107	199325 B

Priority Applications (No Type Date): JP 91291567 A 19911107

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 5124090	A		8 B29C-049/00	

Abstract (Basic): JP 5124090 A

The prod. is prepd. by blow moulding polyphenylene sulphide resin compsn. which comprises 100 pts. wt. polyphenylene sulphide resin, 5-80 pts. wt. of polyamide resin, 5-80 pts. wt. of modified polyolefin produced from alpha-olefin and alpha-, beta-unsatd. carboxylic acid glycidyl ether, and 0-200 pts. wt. of fibrous and/or particulate reinforcing material.

Pref. the polyphenylene sulphide resin is cleaning-treated with aq. soln. of acid, hot water, and/or an organic solvent.

The compsn. comprises polyphenylene sulphide resin cleaning-treated with aq. soln. of acid 100 pts. wt., polycaproamide 50 pts. wt., an ethylene/glycidyl methacrylate copolymer 50 pts. wt., and glass fibres 50 pts. wt.

USE/ADVANTAGE - Used for tanks, bottles, and motorcar ducts with chemicals resistance. The moulding has good blow mouldability, heat resistance and appearanc

Dwg.0/0

Title Terms: POLYPHENYLENE; SULPHIDE; RESIN; BLOW; MOULD; PRODUCT;  
PREPARATION; COMPOSITION; CONTAIN; POLYAMIDE; RESIN; MODIFIED; POLYOLEFIN  
; REINFORCED; MATERIAL; IMPROVE; HEAT; RESISTANCE

Derwent Class: A17; A23; A26; A92

International Patent Class (Main): B29C-049/00

International Patent Class (Additional): B29K-081-00; B29L-022-00;

C08K-007/00; C08L-081/02; C08L-023-26; C08L-077-00

File Segment: CPI

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-124090

(43)公開日 平成5年(1993)5月21日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 49/00		2126-4F		
C 0 8 K 7/00		7167-4J		
C 0 8 L 81/02	L R G	7167-4J		
// (C 0 8 L 81/02				
77:00				

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-291567	(71)出願人	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町 2 丁目 2 番 1 号
(22)出願日	平成 3 年(1991)11月 7 日	(72)発明者	小林 和彦 愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1 東 レ株式会社名古屋事業場内
		(72)発明者	嶋▲さき▼ 周夫 愛知県名古屋市港区大江町 9 番地の 1 東 レ株式会社名古屋事業場内

(54)【発明の名称】 ブロー中空成形品

(57)【要約】

【構成】 ポリフェニレンスルフィド樹脂 1 0 0 重量部に対し、ポリアミド樹脂 5 ～ 8 0 重量部、 $\alpha$ -オレフィンと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン 5 ～ 8 0 重量部および繊維状および／または粒状の強化材 0 ～ 2 0 0 重量部を配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を、ブロー成形してなるブロー中空成形品。

【効果】 すぐれたブロー成形性、耐熱性、耐衝撃性および成形品外観を有しており、耐薬品性タンク、ボトルおよび自動車のダクト類などの用途に対し有用である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリフェニレンスルフィド樹脂 100 重量部に対し、ポリアミド樹脂 5～80 重量部、 $\alpha$ -オレフィンと  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン 5～80 重量部および繊維状および／または粒状の強化材 0～200 重量部を配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を、ブロー成形してなることを特徴とするブロー中空成形品。

【請求項 2】 ポリフェニレンスルフィド樹脂が、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理および有機溶媒洗浄処理から選ばれた少なくとも 1 種の方法により、脱イオン化処理されたものであることを特徴とする請求項 1 に記載のブロー中空成形品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、成形性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性および成形品外観にすぐれたポリフェニレンスルフィド樹脂系ブロー中空成形品に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 ポリフェニレンスルフィド樹脂（以下、PPS 樹脂と略称する）は、耐熱性、耐薬品性、難燃性および電気特性などがすぐれたエンジニアリングプラスチックであり、電気・電子部品、自動車部品および精密機械部品などの用途に対し、近年その需要が益々高まりつつある。

【0003】 しかし、PPS 樹脂を成形加工する方法は、PPS 樹脂の熔融流動性がきわめて高いことから、ほとんど射出成形法に限られており、そのために PPS 樹脂の成形品は小型のものが大部分で、たとえばブロー成形などによるボトルおよびタンクなどの大型部品への応用はあまりなされていないのが実情であった。

【0004】 そして、PPS 樹脂のブロー成形への応用例としては、たとえば特開昭 61-255832 号公報に記載された PPS 樹脂のブロー成形容器およびその製造法が知られているが、この方法は著しく高い重合度を有する PPS 樹脂を用い、なおかつ特殊な射出延伸ブロー成形法を組合わせたものであり、汎用的な PPS 樹脂のブロー成形技術を確立したものであるとはいえない。

【0005】 一方、自動車部品においては、エンジンルーム内のダクト類を、ブロー成形によって製造する技術が普及してきており、現在は主としてポリアミド系材料が使用されているが、ポリアミド系材料では耐熱性が不十分であることから、さらに耐熱性が高く、しかもすぐれた耐薬品性および耐衝撃性をも兼備したブロー成形材料が要求されているのが現状である。

【0006】 そこで、本発明者らは、このような要求に応えるものとして、PPS 樹脂およびエポキシ含有ポリオレフィン系共重合体からなる組成物をブロー成形す

ることにより得られたブロー中空成形品を、先に特願平 2-33147 号として提案した。

【0007】 しかし、上記本発明者らによる提案で得られたブロー中空成形品は、ブロー成形性、耐熱性、耐薬品性および耐衝撃性はすぐれたものであるが、とくにガラス繊維などの強化材を添加した際に、ガラス繊維強化材の浮きを生じ、成形品の表面外観が劣ることから、この点の改良が望まれていた。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上述した従来の PPS 樹脂系ブロー中空成形品が有する問題点の改良を課題として検討した結果、達成されたものであり、その目的とするところは、成形性、耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性および成形品外観が均衡してすぐれたポリフェニレンスルフィド樹脂系ブロー中空成形品を提供することにある。

【0009】 本発明者らの検討によれば、ポリフェニレンスルフィド樹脂に対し、 $\alpha$ -オレフィンと  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィンに加えて、さらにポリアミド樹脂を特定量配合した組成物からなるブロー中空成形品が、上記目的を満たし、耐熱性、機械的性質のみならず、経済性にもすぐれたものであることが見出された。

## 【0010】

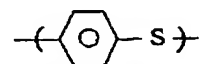
【課題を解決するための手段】 すなわち本発明は、PPS 樹脂 100 重量部に対し、ポリアミド樹脂 5～80 重量部、 $\alpha$ -オレフィンと  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変性ポリオレフィン 5～80 重量部および繊維状および／または粒状の強化材 0～200 重量部を配合したポリフェニレンスルフィド樹脂組成物を、ブロー成形してなることを特徴とするブロー中空成形品を提供するものである。

【0011】 なお、本発明で用いる PPS 樹脂は、脱イオン化処理を施されたものである場合に一層好適な効果を発揮する。

【0012】 本発明で使用する PPS 樹脂は、下記構造式で示される繰返し単位を 70 モル%以上、より好ましくは 90 モル%以上含む重合体であり、下記繰返し単位が 70 モル%未満では、耐熱性が損われるため好ましくない。

## 【0013】

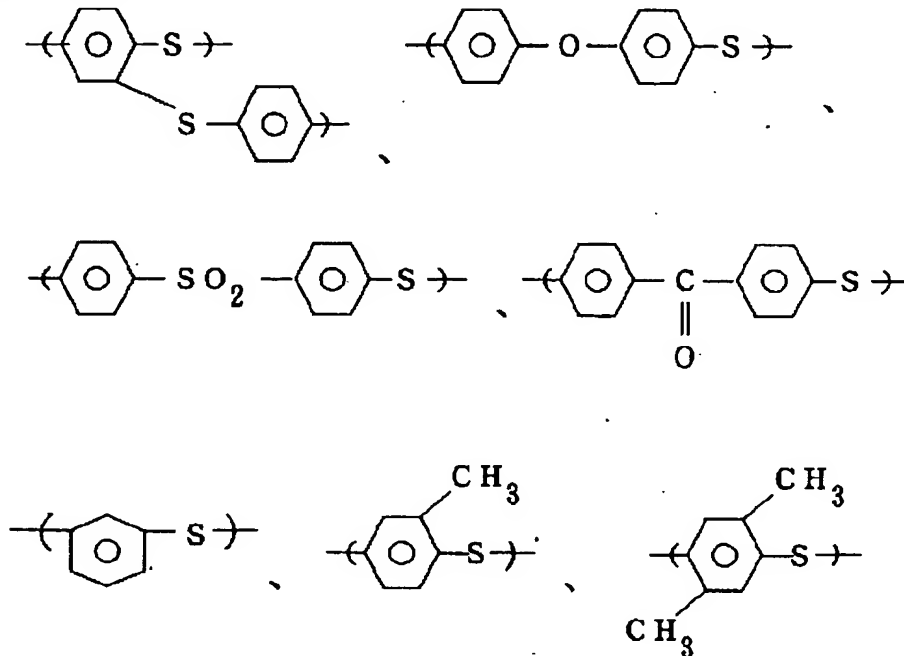
## 【化 1】



【0014】 PPS 樹脂は一般に、特公昭 45-3368 号公報で代表される製造法により得られる比較的分分子量の小さい重合体と、特公昭 52-12240 号公報で代表される製造法により得られる本質的に線状で比較的高分子量の重合体などがあり、前記特公昭 45-3368 号公報記載の方法で得られた重合体においては、重合

後酸素雰囲気下において加熱することにより、あるいは過酸化剤などの架橋剤を添加して加熱することにより高重合度化して用いることも可能である。

【0015】本発明においては、いかなる方法により得られたPPS樹脂を用いることも可能であるが、本質的に線状で比較的高分子量の重合体がより好ましく使用さ



【0018】本発明で用いるPPS樹脂は、上記重合工程を経て生成した後、酸水溶液洗浄処理、熱水洗浄処理または有機溶媒洗浄処理により、脱イオン化処理を施されたものであることが望ましい。

【0019】上記の酸水溶液洗浄処理を行う場合は次のとおりである。

【0020】すなわち、本発明でPPS樹脂の酸水溶液洗浄処理に用いる酸としては、PPS樹脂を分解する作用を有しないものであればとくに制限はなく、酢酸、塩酸、硫酸、リン酸、珪酸、炭酸およびプロピル酸などが挙げられ、なかでも酢酸および塩酸がより好ましく用いられ得るが、硝酸のようなPPS樹脂を分解、劣化させるものは好ましくない。

【0021】酸水溶液洗浄処理の方法は、酸の水溶液にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。たとえば、酢酸を用いる場合、pH4の水溶液を80～90℃に加熱した中に、PPS樹脂粉末を浸漬し、30分間攪拌することにより十分な効果が得られる。酸処理を施されたPPS樹脂は残留している酸または塩などを物理的に除去するため、水または温水で数回洗浄することが必要である。

【0022】洗浄に用いる水は、酸処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を損わない意味で、蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

れる。

【0016】また、PPS樹脂は、その繰返し単位の30モル%未満を、下記の構造式を有する繰返し単位などで構成することが可能である。

【0017】

【化2】

【0023】また、熱水洗浄処理を行う場合は次のとおりである。

【0024】すなわち、本発明において使用するPPS樹脂を熱水処理するにあたり、熱水の温度を100℃以上、より好ましくは120℃以上、さらに好ましくは150℃以上、とくに好ましくは170℃以上とすることが重要であり、100℃未満では、PPS樹脂の好ましい化学的変性の効果が小さいため好ましくない。

【0025】本発明の熱水洗浄処理によるPPS樹脂の好ましい化学的変性の効果を発現するため、使用する水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。熱水処理の操作は、通常、所定量の水に所定量のPPS樹脂を投入し、压力容器内で加熱、攪拌することにより行われる。PPS樹脂と水との割合は、水が多い方が好ましいが、通常、水1リットルに対し、PPS樹脂200g以下の浴比が選択される。

【0026】また、熱水処理の雰囲気は、末端基の分解は好ましくないため、これを回避するため不活性雰囲気下とすることが好ましい。さらに、この熱水処理操作を終えたPPS樹脂を、残留している成分を物理的に除去するために温水で数回洗浄するのが好ましい。

【0027】さらに、有機溶媒洗浄処理の場合は次のとおりである。

【0028】すなわち、本発明でPPS樹脂の洗浄に用いる有機溶媒としては、PPS樹脂を分解する作用など

を有しないものであればとくに制限はなく、たとえばN-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 3-ジメチルイミダゾリジノン、ヘキサメチルホスホラスアミド、ピペラジノン類などの含窒素極性溶媒、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホランなどのスルホキシド・スルホン系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶媒、ジメチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、トリクロロエチレン、2 塩化エチレン、パークロルエチレン、モノクロルエタン、ジクロルエタン、テトラクロルエタン、パークロルエタン、クロルベンゼンなどのハロゲン系溶媒、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、フェノール、クレゾール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのアルコール・フェノール系溶媒およびベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒などが挙げられる。これらの有機溶媒のうちでも、N-メチルピロリド

ン、アセトン、ジメチルホルムアミドおよびクロロホルムなどの使用がとくに好ましい。また、これらの有機溶媒は、1 種類または2 種類以上の混合系で使用される。

【0029】有機溶媒による洗浄の方法としては、有機溶媒中にPPS樹脂を浸漬せしめるなどの方法があり、必要により適宜攪拌または加熱することも可能である。

【0030】有機溶媒でPPS樹脂を洗浄する際の洗浄温度についてはとくに制限はなく、常温～300℃程度の任意の温度が選択できる。ここで、洗浄温度が高くなるほど洗浄効率が高くなる傾向があるが、通常は常温～

150℃の洗浄温度で十分効果が得られる。

【0031】また、圧力容器中で、有機溶媒の沸点以上の温度で加圧下に洗浄することも可能である。また、洗浄時間についてもとくに制限はない。たとえば、洗浄条件にもよるが、バッチ式洗浄の場合、通常5分間以上洗浄することにより、十分な効果が得られる。また、連続式で洗浄することも可能である。

【0032】重合により生成したPPS樹脂を、有機溶媒で洗浄するのみで十分であるが、本発明の効果をさらに発揮させるためには、水洗浄または温水洗浄と組み合わせるのが好ましい。また、N-メチルピロリドンなどの高沸点水溶性有機溶媒を用いた場合は、有機溶媒洗浄後、水または温水で洗浄することにより、残存有機溶媒の除去が容易に行えるため好ましい。これらの洗浄に用いる水は蒸留水あるいは脱イオン水であることが好ましい。

【0033】本発明で用いられるPPS樹脂の熔融粘度はとくに制限なく、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンとの混練が可能であればいかなる熔融粘度のものでも用いることができるが、通常は320℃、剪断速度

10 sec<sup>-1</sup>における熔融粘度が100～10,000ポイズのものが用いられる。

【0034】本発明で用いられるポリアミド樹脂は、アミノ酸、ラクタムあるいはジアミンとジカルボン酸を主たる構成成分とするポリアミドである。

【0035】その主要構成成分の代表例としては、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ε-アミノカプロラクタム、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-ノ/2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂肪族、脂環族、芳香族のジアミン、およびアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの脂肪族、脂環族、芳香族のジカルボン酸が挙げられ、本発明においては、これらの原料から誘導されるポリアミドホモポリマまたはコポリマを各々単独または混合物の形で用いることができる。

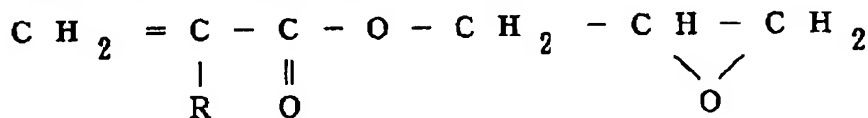
【0036】本発明において、とくに有用なポリアミド樹脂としては、ポリカプロアミド(ナイロン6)、ポリヘキサメチレンアジパミド(ナイロン66)、ポリテトラメチレンアジパミド(ナイロン46)、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン610)、ポリヘキサメチレンドデカミド(ナイロン612)、ポリウンデカメチレンアジパミド(ナイロン116)、ポリドデカンアミド(ナイロン12)、ポリウンデカンアミド(ナイロン11)、ポリカプロアミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体(ナイロン6/6T)およびポリヘキサメチレンアジパミド/ポリヘキサメチレンテレフタルアミド共重合体(ナイロン66/6T)などが挙げられる。

【0037】ここで用いられるポリアミド樹脂の重合度にはとくに制限がなく、1%の濃硫酸溶液中、25℃で測定した相対粘度が、1.5～6.0の範囲にあるものを任意に選択することができる。

【0038】本発明で用いられるα-オレフィンとα, β-不飽和カルボン酸のグリシジルエステルからなる変

性ポリオレフィンにおける $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテンおよび1-ヘキセンなどが挙げられるが、中でもエチレンが好ましい。

【0039】また、 $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルとは下記一般式で表される化合物であり、



【0041】（ただし、式中のRは水素原子または炭素数1～6のアルキル基を示す。）変性ポリオレフィンにおける $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸のグリシジルエステルの共重合量は、1～50重量%、好ましくは3～40重量%の範囲が好適である。

【0042】さらに、本発明で用いる変性ポリオレフィンには、その特性を損なわない範囲で、共重合可能な他の不飽和モノマ、たとえばビニルエーテル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル類、メチル、エチル、プロピルなどのアクリル酸およびメタクリル酸エステル類、アクリロニトリルおよびスチレンなどを共重合することもできる。

【0043】本発明で使用される樹脂組成物におけるPPS樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンの配合割合は、PPS樹脂100重量部に対してポリアミド樹脂5～80重量部、好ましくは10～70重量部、および変性ポリオレフィン5～80重量部、好ましくは10～70重量部の範囲である。

【0044】ポリアミド樹脂の配合量が5重量部に満たない場合には、ブロー中空成形品の表面外観改良効果が不十分であり、一方配合量が80重量部を越える場合には耐熱性および耐薬品性などの低下が起るため好ましくない。

【0045】また、変性ポリオレフィンの配合量が5重量部に満たない場合には、ブロー成形時にパリソンのドロダウンが大きくなって、ブロー中空成形品に肉厚のムラを生じやすくなり、一方配合量が80重量部を越える場合には、耐熱性の低下が著しくなるため好ましくない。

【0046】本発明において、繊維状および/または粒状の強化材は必須成分ではないが、必要に応じてPPS樹脂100重量部に対して200重量部を越えない範囲で配合することが可能であり、通常10～150重量部の範囲で配合することにより強度、剛性、耐熱性および寸法安定性などの向上を図ることが可能である。

【0047】かかる繊維状強化材としては、ガラス繊維、アルミナ繊維、炭化珪素繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、石コウ繊維、金属繊維および炭素繊維などが挙げられる。

【0048】また粒状の強化材としては、ワラステナイ

具体的にはアクリル酸グリシジル、メタクリル酸グリシジルおよびエタクリル酸グリシジルなどが挙げられ、中でもとくにメタクリル酸グリシジルが好ましく用いられる。

【0040】

【化3】

ト、セリサイト、カオリン、マイカ、クレー、ベントナイト、アスベスト、タルク、アルミナシリケートなどの珪酸塩、アルミナ、塩化珪素、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイトなどの炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、ガラス・ビーズ、窒化ホウ素、炭化珪素およびシリカなどが挙げられ、これらは中空であってもよい。これら強化材は2種以上を併用することが可能であり、必要によりシラン系およびチタン系などのカップリング剤で予備処理して使用することができる。

【0049】本発明で用いられる樹脂組成物の調製方法にはとくに制限がなく、PPS樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンの粉末、ペレット、細片、および必要に応じて強化材を、リボンブレンダー、ヘンシェルミキサーおよびVブレンダーなどを用いてドライブレンドした後、パンバリーミキサー、ミキシングロール、単軸または2軸の押出機およびニーダーなどを用いて熔融混練する方法などが挙げられる。中でも十分な混練力を有する単軸または2軸の押出機を用いて熔融混練する方法が代表的である。

【0050】また本発明で用いるPPS樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンからなる樹脂組成物には、本発明の効果を損わない範囲で、酸化防止剤、熱安定剤、滑剤、結晶核剤、紫外線防止剤、着色剤および難燃剤などの通常の添加剤および少量の他種ポリマを添加することができる。

【0051】とくに、添加可能な他種ポリマとして、ポリオレフィン系エラストマ、ジエン系エラストマないしはその水添物、アクリル系エラストマ、ポリアミドエラストマ、ポリエステルエラストマおよびシリコーンエラストマなどの熱可塑性エラストマ、本発明で用いる樹脂組成物の熔融粘度を調整することができて有益である。

【0052】さらに、PPS樹脂の架橋度を制御する目的で、通常の過酸化剤、および特開昭59-131650号公報に記載されているチオホスフィン酸金属塩などの架橋促進剤、または特開昭58-204045号公報や特開昭58-204046号公報などに記載されているジアルキル錫ジカルボキシレート、アミノトリアゾールなどの架橋防止剤を配合することも可能である。



【0053】本発明のブロー中空成形品は、上記のようにして得られた樹脂組成物を、通常公知のブロー成形法、すなわち基本的には樹脂組成物を押出機に供給し、溶融押出をしてバリソンを形成せしめ、その後目的とする2～3次元的中空成形体とすることによって得ることができる。

【0054】通常公知のブロー成形法の代表例としては、ダイレクトブロー法、アキュームレーターブロー法および多次元ブロー法などを挙げることができ、また他の材料との組み合わせにおいて用いられる多層ブロー成形法や、エクスチェンジブロー成形法などを適用することも勿論可能である。

【0055】このようにして成形される本発明のブロー中空成形品の代表例としては、ボトル、タンクおよびダクトなどが挙げられ、これらは耐熱性、耐薬品性、耐衝撃性および成形品外観のすぐれた中空成形品として、薬液用容器、空調ダクト類、自動車エンジンルーム内のダクトおよびパイプなどとして有用である。

【0056】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。

【0057】なお、以下に述べる実施例および比較例に記された諸特性は、下記の方法により測定した。

【0058】(1) 成形性：樹脂組成物ペレットを、50mmφ押出機を具備するブロー成形機に供給し、シリンダー温度320℃で押出を行い、外径100mm、肉厚4mmのバリソンを成形した後、金型内で空気を吹込み、1辺150mm、高さ500mmの正四角柱型容器を成形した。この成形品胴部の上部および下部各5ヶ所の厚みを測定し、上部平均厚みと下部平均厚みの差が1mm以内のもの

を成形性良好、上記厚みの差が1mmを越えるものを成形性不良と判定した。

【0059】(2) 表面外観：上記容器の外観を目視観察し、ガラス繊維などの強化材の浮きがないものを良、同じく浮きがあるものを不良と判定した。

【0060】(3) 耐熱性：上記容器の胴部に2.5Kgの荷重をかけて、所定の温度で1時間処理した際に、変形量が2mm以内となる最高温度を測定し、耐熱性の目安とした。

【0061】(4) 耐衝撃性：上記の容器を1mの高さからコンクリート床上に落下せしめ、容器の破損、クラックの有無を目視判定した。n=20で試験を行い、破損しなかったものの個数を数え、非破壊率として百分率で表示し、耐衝撃性の目安とした。

【0062】参考例1（PPS樹脂の重合）

オートクレープに硫化ナトリウム3.20Kg（25モル、結晶水40%を含む）、水酸化ナトリウム4g、酢酸ナトリウム三水合物1.36Kg（約10モル）およびN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略称する）7.9Kgを仕込み、攪拌しながら徐々に205℃ま

で昇温し、水1.36Kgを含む留出水約1.5リットルを除去した。

【0063】残留混合物に1,4-ジクロロベンゼン3.75Kg（25.5モル）およびNMP2Kgを加え、265℃で3時間加熱した。反応生成物を70℃の温水で5回洗浄し、80℃で24時間減圧乾燥して、溶融粘度約1,500ポアズ（320℃、剪断速度10sec<sup>-1</sup>）の粉末状PPS樹脂（P-1）約2Kgを得た。

【0064】同様の操作を繰返し、以下に記載の実施例に供した。

【0065】参考例2（PPS樹脂の酸水溶液洗浄処理）

参考例1で得られたPPS樹脂粉末約2Kgを、90℃に加熱されたpH4の酢酸水溶液20リットル中に投入し、約30分間攪拌し続けた後濾過し、濾液のpHが7になるまで約90℃の脱イオン水で洗浄し、120℃で24時間減圧乾燥して粉末状とし、酸溶液洗浄処理PPS樹脂（P-2）を得た。

【0066】参考例3（PPS樹脂の熱水洗浄処理）

参考例1で得られたPPS樹脂粉末約2Kgと、脱イオン水10リットルとを、オートクレープに仕込み、常圧で密封した後、175℃まで昇温し、攪拌しながら約30分間保温した後冷却した。内容物を取り出して濾過し、さらに、70℃の脱イオン水約10リットルの中にPPS樹脂を浸漬、攪拌し、濾過する操作を5回繰返した。その後120℃で24時間減圧乾燥して熱水洗浄処理PPS樹脂（P-3）を得た。

【0067】参考例4（PPS樹脂の有機溶媒洗浄処理）

参考例1で得られた粉末約2Kgを、100℃に加熱したNMP20リットル中に投入し、約30分間攪拌した後濾過し、続いて約90℃のイオン交換水で洗浄した。このものを120℃で24時間減圧乾燥してNMP洗浄処理PPS樹脂（P-4）を得た。

【0068】実施例1

参考例2で得られた酸水溶液洗浄処理PPS樹脂（P-2）100重量部、相対粘度3.4のポリカプロアミド50重量部、エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12（重量%）共重合体50重量部、およびガラス繊維50重量部を、ヘンシェルミキサでドライブレンドした後、40mmφ単軸押出機のホッパーに供給し、シリンダー温度300℃、スクリー回転数80rpmの条件で溶融混練を行いペレット化した。

【0069】このペレットを140℃で4時間熱風乾燥した後、上記のブロー成形機を用いて、1辺150mm、高さ500mmの正四角柱型容器を成形した。

【0070】この結果、ブロー成形時のバリソンのドローダウンがなく、また成形品表面へのガラス繊維の浮きのない、きわめてすぐれた表面外観を有するブロー中空成形品が得られた。このブロー中空成形品の物性は表2

に示す通りであり、成形品中の偏肉もなく、耐熱性および耐衝撃性も良好なものであった。

#### 【0071】比較例1

ポリカプロアミドの使用を省略した以外は実施例1と全く同様に熔融混練を行い、得られたペレットをブロー成形に供した。

【0072】この結果、表2に示したように、ブロー成形時のパリソンのドローダウンがなく、かつ偏肉のない、すぐれた耐熱性および耐衝撃性を有するブロー中空成形品が得られたが、この成形品の表面にはガラス繊維の浮きに起因するざらつき感があり、外観が不良であった。

#### 【0073】実施例2～6

PPS樹脂、ポリアミド樹脂および変性ポリオレフィンの種類および配合量を、表1に示したように変更した以外は、実施例1と同様の手順で熔融混練およびブロー成

形を実施した。

【0074】なお、表1中でナイロン6T/66とは、ポリヘキサメチレンテレフタルアミド/ポリヘキサメチレンアジバミド=30/70重量%共重合体を、またE/GMAとは、エチレン/グリシジルメタクリレート=88/12重量%共重合体を意味する。

【0075】この結果、いずれの場合においても、ブロー成形時のパリソンのドローダウンがなく、また成形品表面へのガラス繊維の浮きのない、きわめてすぐれた表面外観を有するブロー中空成形品が得られた。これらのブロー中空成形品の物性は、表2に合わせて示す通りであり、成形品の均質性、耐熱性および耐衝撃性は、いずれも良好なものであった。

#### 【0076】

#### 【表1】

成 分 (重量部)	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
PPS-1						100	
PPS-2	100	100			100		100
PPS-3			100				
PPS-4				100			
ナイロン6	50			50			
ナイロン66		50			50	30	
ナイロン6T/66			70				
E/GMA	50	40	30	40	30	40	50
ガラス繊維	50		30	60	30	20	50
炭素繊維		70					
マイカ					30		
ワラストナイト						50	

#### 【0077】

#### 【表2】

【表 2】

項 目	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1
成 形 性	良	良	良	良	良	良	良
表 面 外 観	良	良	良	良	良	良	不良
耐 熱 性 (℃)	170	188	164	174	183	179	175
耐衝撃性 (%)	100	100	90	100	95	90	90

【0078】

【発明の効果】本発明のブロー中空成形品は、すぐれたブロー成形性、耐熱性、耐衝撃性および成形品外観を有

しており、耐薬品性タンク、ボトルおよび自動車のダクト類などの用途に対し、有益に使用することができる。

---

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 8 L 23:26)

B 2 9 K 81:00

B 2 9 L 22:00

4F